

POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION FOR EXPOSURE WITH FAR ULTRAVIOLET RAY

Publication number: JP2000338674 (A)

Publication date: 2000-12-08

Inventor(s): SATO KENICHIRO; KODAMA KUNIIHIKO; AOSO TOSHIAKI

Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD

Classification:

- international: G03F7/039; C08F8/12; C08L33/06; G03F7/039; C08F8/00; C08L33/00; (IPC1-7): G03F7/039; C08F8/12; C08L33/06

- European:

Application number: JP19990146775 19990526

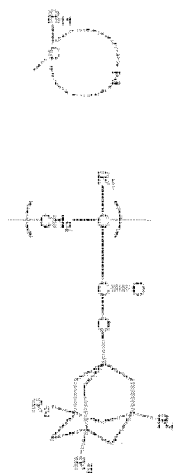
Priority number(s): JP19990146775 19990526

Also published as:

JP3547047 (B2)

Abstract of JP 2000338674 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a superior positive type photoresist composition for exposure with far UV having a wide defocus latitude of an isolated line pattern by incorporating a compound which generates an acid when irradiated and an acid decomposable resin containing repeating units having a specified alkali-soluble group and specified repeating units. SOLUTION: This photoresist composition contains a compound which generates an acid when irradiated and a resin containing repeating units having an alkali-soluble group protected by a group containing an alicyclic hydrocarbon structure of one of formulae I and repeating units of formula II. The resin is decomposed by the acid and increases its alkali solubility. In the formulae I, R₁₁ is methyl, ethyl or the like and Z is an atomic group required to form an alicyclic hydrocarbon group together with C₁; In formula II, R₁ is H, a halogen or a 1-4C alkyl and R₂-R₄ are each H or hydroxy but at least one of R₂-R₄ is hydroxy.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-338674
(P2000-338674A)

(43)公開日 平成12年12月8日(2000.12.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 8/12		C 0 8 F 8/12	4 J 0 0 2
C 0 8 L 33/06		C 0 8 L 33/06	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 38 頁)

(21)出願番号 特願平11-146775

(22)出願日 平成11年5月26日(1999.5.26)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72)発明者 児玉 邦彦

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74)代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物

(57)【要約】

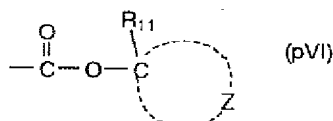
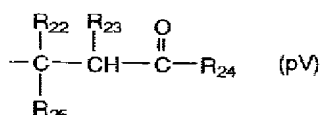
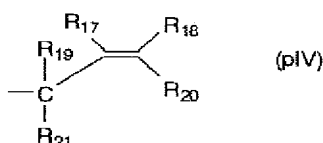
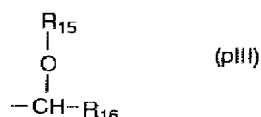
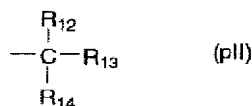
【課題】 遠紫外光、とくにArFエキシマレーザー光を使用する上記マイクロフォトファブ리케이션本来の性能向上技術の課題を解決されたポジ型フォトレジスト組成物を提供することにより、具体的には、孤立ラインパターンのデフォーカスラチチュードが広い、優れた遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、ならびに(ロ)脂環式炭化水素構造を含む基で保護された特定のアルカリ可溶性基を有する繰返し単位及び特定の繰返し単位を含有し、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂を含有する遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、ならびに(ロ) 下記一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素構造を含む基のうち少なくとも1つで保護されたアルカリ可溶性基を有する繰返し単位及び下記一般式 (II) で表される繰返し単位を含み、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂、を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

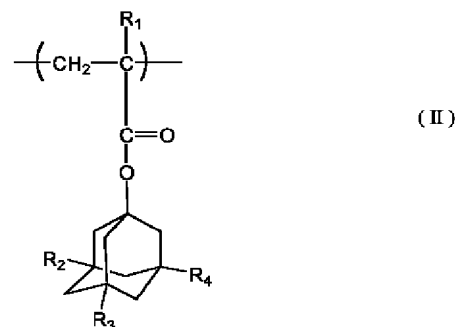
【化1】



一般式 (p I) ~ (p V I) 中; R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基又は sec -ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。 $R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。 $R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキ

ル基又は脂環式炭化水素基を表す。 $R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。

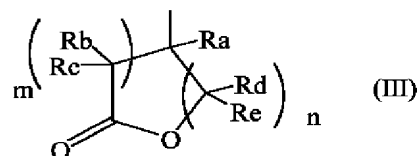
【化2】



一般式 (I I) 中; R_1 は、水素原子、ハロゲン原子又は1~4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。 $R_2 \sim R_4$ は、各々独立に、水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_2 \sim R_4$ のうち少なくとも1つは、水酸基を表す。

【請求項2】 前記(ロ)の樹脂が、更に下記一般式 (I II) で示される基を有する繰返し単位を含有することを特徴とする請求項1に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【化3】



一般式 (III) 中; $Ra \sim Re$ は各々独立に、水素原子、炭素数1~4個のアルキル基を表す。 m 、 n は、各々独立に0から3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造等の超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに使用するポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、エキシマレーザー光を含む遠紫外線領域、特に250nmの波長の光を使用して高精細化したパターンを形成するポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSI等の半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすた

めにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光(XeCl、KrF、ArF等)を用いることが検討されるまでになってきている。この波長領域におけるリソグラフィーのパターン形成に用いられるものとして、化学増幅系レジストがある。

【0003】一般に化学増幅系レジストは、通称2成分系、2.5成分系、3成分系の3種類に大別することができる。2成分系は、光分解により酸を発生する化合物(以後、光酸発生剤という)とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増加させる基(酸分解性基ともいう)を分子内に有する樹脂である。2.5成分系はこうした2成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。3成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

【0004】上記化学増幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。例えば、KrFエキシマレーザーの248nmの光を用いる場合に特に光吸収の少ないヒドロキシシチレン系のポリマーに保護基としてアセタール基やケタール基を導入したポリマーを用いたレジスト組成物が提案されている。特開平2-141636号、特開平2-19847号、特開平4-219757号、特開平5-281745号各公報等がその例である。そのほかヒドロキシカルボニルオキシ基やp-テトラヒドロピラニルオキシ基を酸分解基とする同様の組成物が特開平2-209977号、特開平3-206458号、特開平2-19847号各公報等に提案されている。これらは、KrFエキシマレーザーの248nmの光を用いる場合には適していても、ArFエキシマレーザーを光源に用いるときは、本質的にはお吸光度が大き過ぎるために感度が低い。さらにそれに付随するその他の欠点、例えば解像性の劣化、フォーカス許容度の劣化、パターンプロファイルの劣化等の問題があり、なお改善を要する点が多い。

【0005】ArF光源用のフォトレジスト組成物としては、ドライエッチング耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されている。そのような樹脂としては、アクリル酸やメタクリル酸というカルボン酸部位を有する単量体や水酸基やシアノ基を分子内に有する単量体を脂環式炭化水素基を有する単量体と共重合させた樹脂が挙げられる。

【0006】一方、前記アクリレート系単量体の側鎖に脂環式炭化水素部位を導入する方法以外にポリマー主鎖として脂環式炭化水素部位を活用したドライエッチング耐性付与する方法も検討されている。

【0007】また、特開平9-73173号、特開平9-90637号、特開平10-161313号各公報に

は、脂環式基を含む構造で保護されたアルカリ可溶性基と、そのアルカリ可溶性基が酸により脱離して、アルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感应性化合物を用いたレジスト材料が記載されている。特開平11-109632号公報には、極性基含有脂環式官能基と酸分解性基を含有する樹脂を放射線感光材料に用いることが記載されている。

【0008】以上のように、遠紫外線露光用フォトレジストに用いられる、酸分解性基を含有する樹脂は、分子内に同時に脂肪族の環状炭化水素基を含有することが一般的である。上記の技術では未だ不十分な点が多く、改善が望まれている。

【0009】最近のデバイスの傾向として様々なパターンが含まれるため、レジストには種々の性能が求められており、その一つに孤立ラインパターンのデフォーカスラチチュードが広いことがある。デバイスには孤立ラインが存在する。このため、孤立ラインを高い再現性をもって解像することは重要である。しかし、孤立ラインを再現させることは、光学的な要因により必ずしも容易ではなく、レジストによるその解決方法は明確ではないのが現状である。特に、前述の脂環基を含有するレジスト系においては、孤立パターンのデフォーカスラチチュードが狭く、改善が望まれている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、遠紫外光、とくにArFエキシマレーザー光を使用する上記マイクロフォトファブ리케이션本来の性能向上技術の課題を解決されたポジ型フォトレジスト組成物を提供することにより、具体的には、孤立ラインパターンのデフォーカスラチチュードが広い、優れた遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

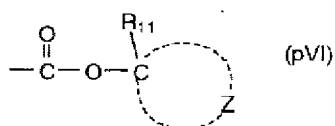
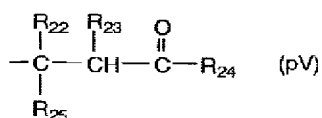
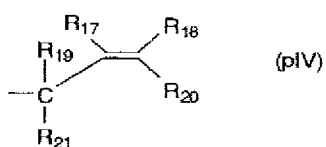
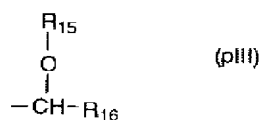
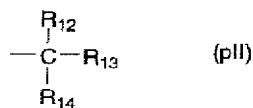
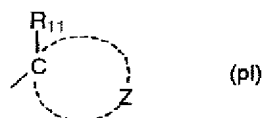
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型化学増幅系におけるレジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、特定の酸分解性樹脂を用いることにより、本発明の目的が達成されることを知り、本発明に至った。即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

【0012】(1)(イ)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、ならびに(ロ)下記一般式(pI)～(pVI)で表される脂環式炭化水素構造を含む基のうち少なくとも1つで保護されたアルカリ可溶性基を有する繰返し単位及び下記一般式(II)で表される繰返し単位を含み、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂、を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【0013】

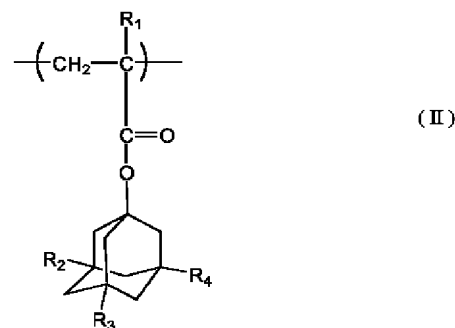
【化4】



【0014】一般式(pI)～(pVI)中； R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基又は sec -ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。 $R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。 $R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。 $R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。

【0015】

【化5】

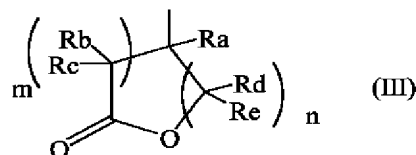


【0016】一般式(II)中； R_1 は、水素原子、ハロゲン原子又は1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。 $R_2 \sim R_4$ は、各々独立に、水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_2 \sim R_4$ のうち少なくとも1つは、水酸基を表す。

(2) 前記〔ロ〕の樹脂が、更に下記一般式(III)で示される基を有する繰返し単位を含有することを特徴とする前記(1)に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトリソレジスト組成物。

【0017】

【化6】



【0018】一般式(III)中； $Ra \sim Re$ は各々独立に、水素原子、炭素数1～4個のアルキル基を表す。 m 、 n は、各々独立に0から3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

<(イ) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)>本発明で用いられる(イ)光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。本発明で使用される光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、 g 線、 h 線、 i 線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0020】また、その他の本発明に用いられる光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、

有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化物、 α -ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物を用いることができる。

【0021】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D.H.R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

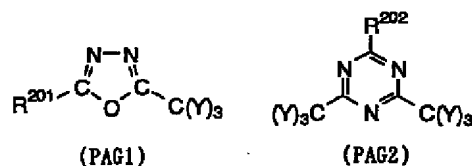
【0022】上記電子線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PA

G2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0023】

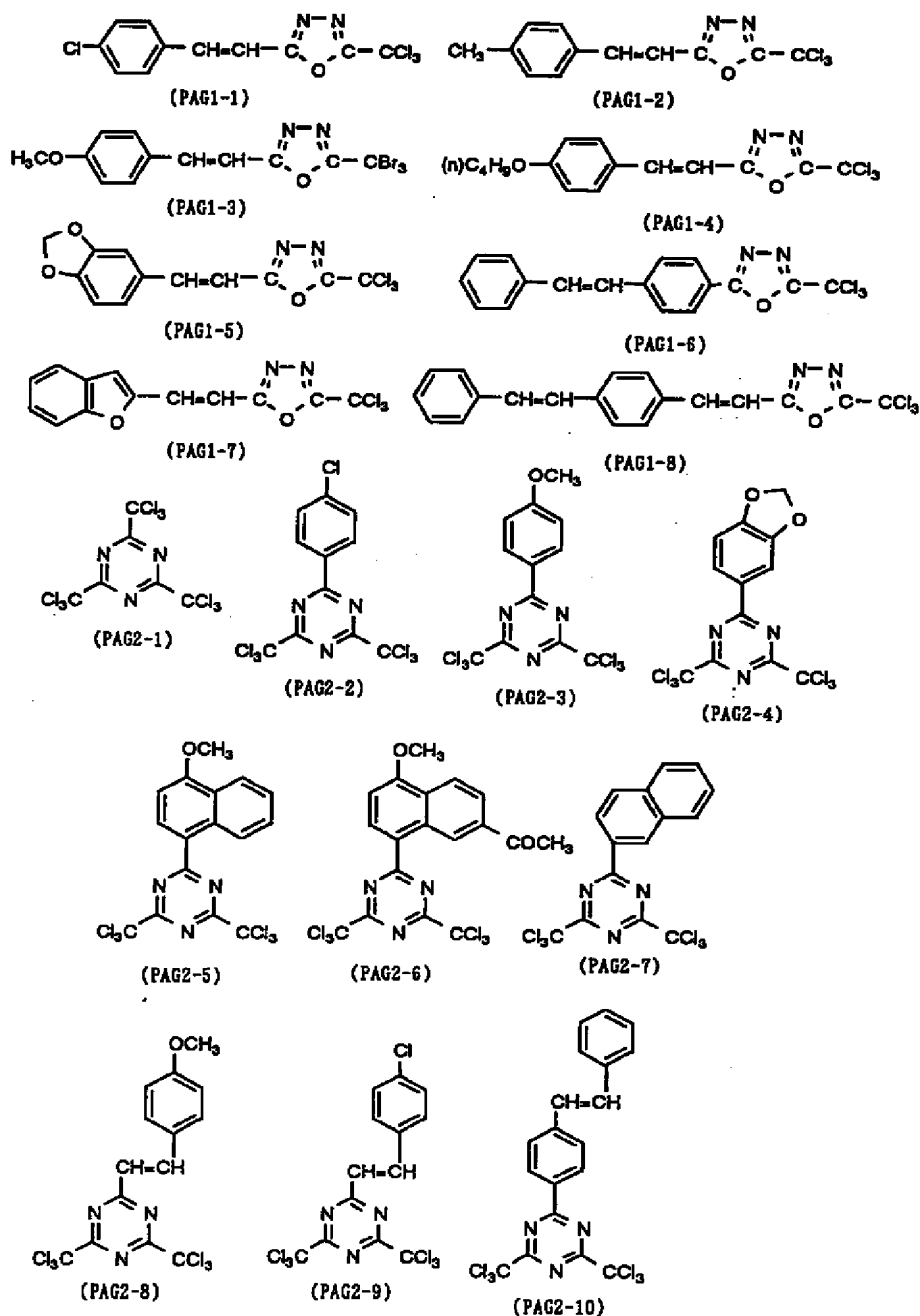
【化7】



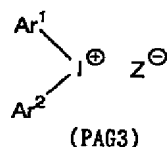
【0024】式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$ をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0025】

【化8】

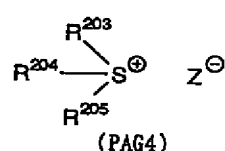


【0026】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。



【0027】

【化9】



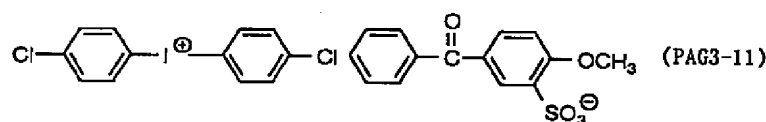
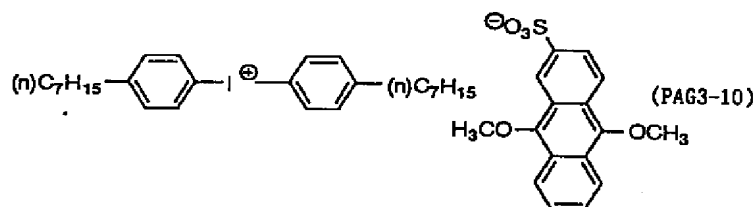
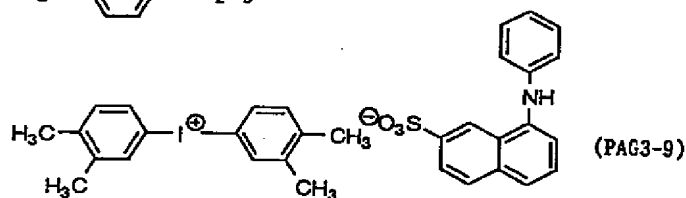
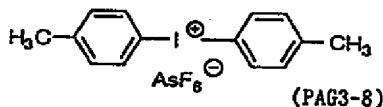
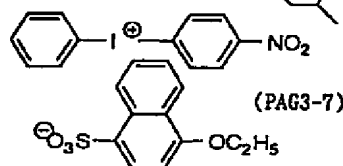
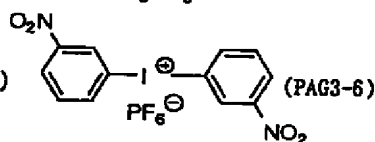
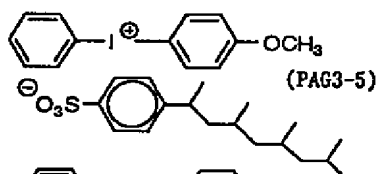
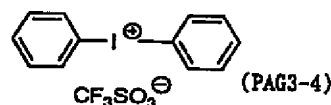
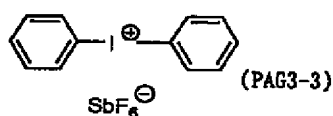
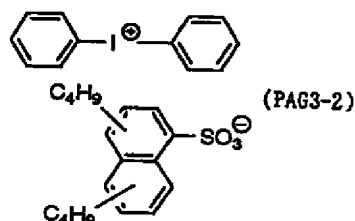
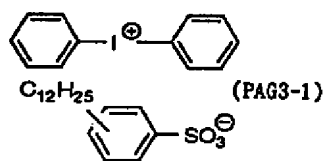
【0028】ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、

アリール基を示す。

【0029】 Z^- は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、

CF₃SO₃⁻等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0030】またR²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵のうちの2つお



よびAr¹、Ar²はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

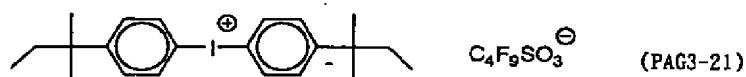
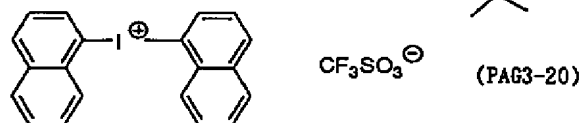
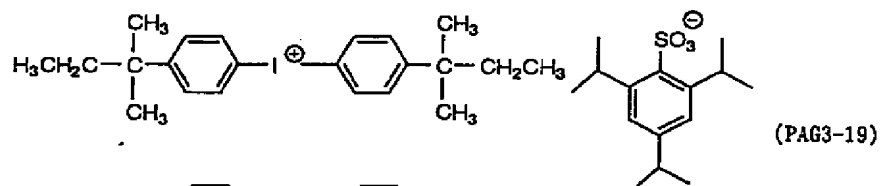
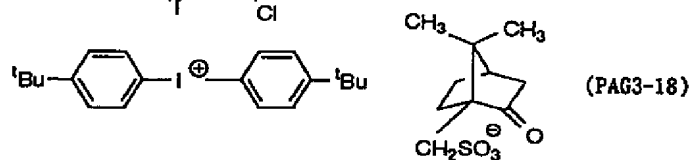
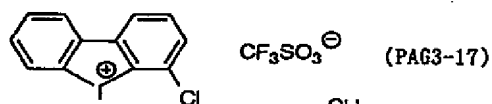
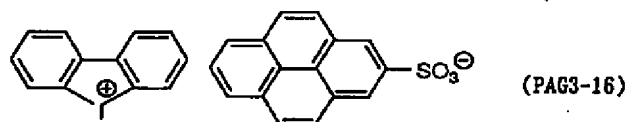
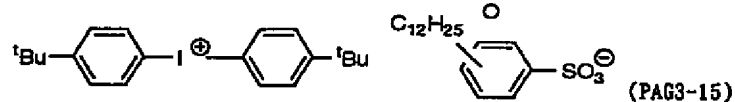
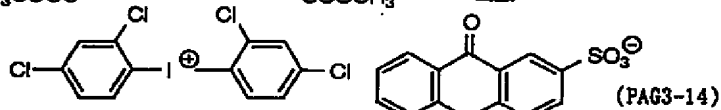
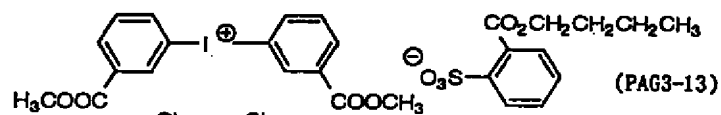
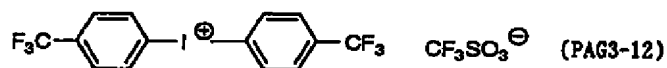
【0031】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0032】

【化10】

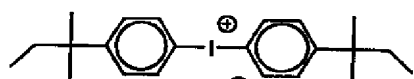
【0033】

【化11】



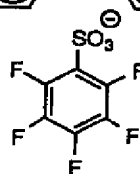
【0034】

【化12】

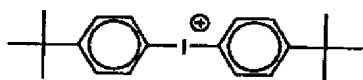


【0035】

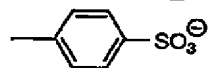
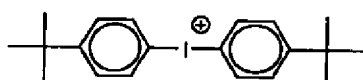
【化13】



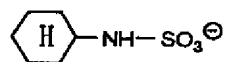
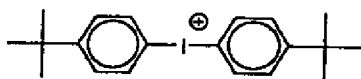
(PAG3-22)



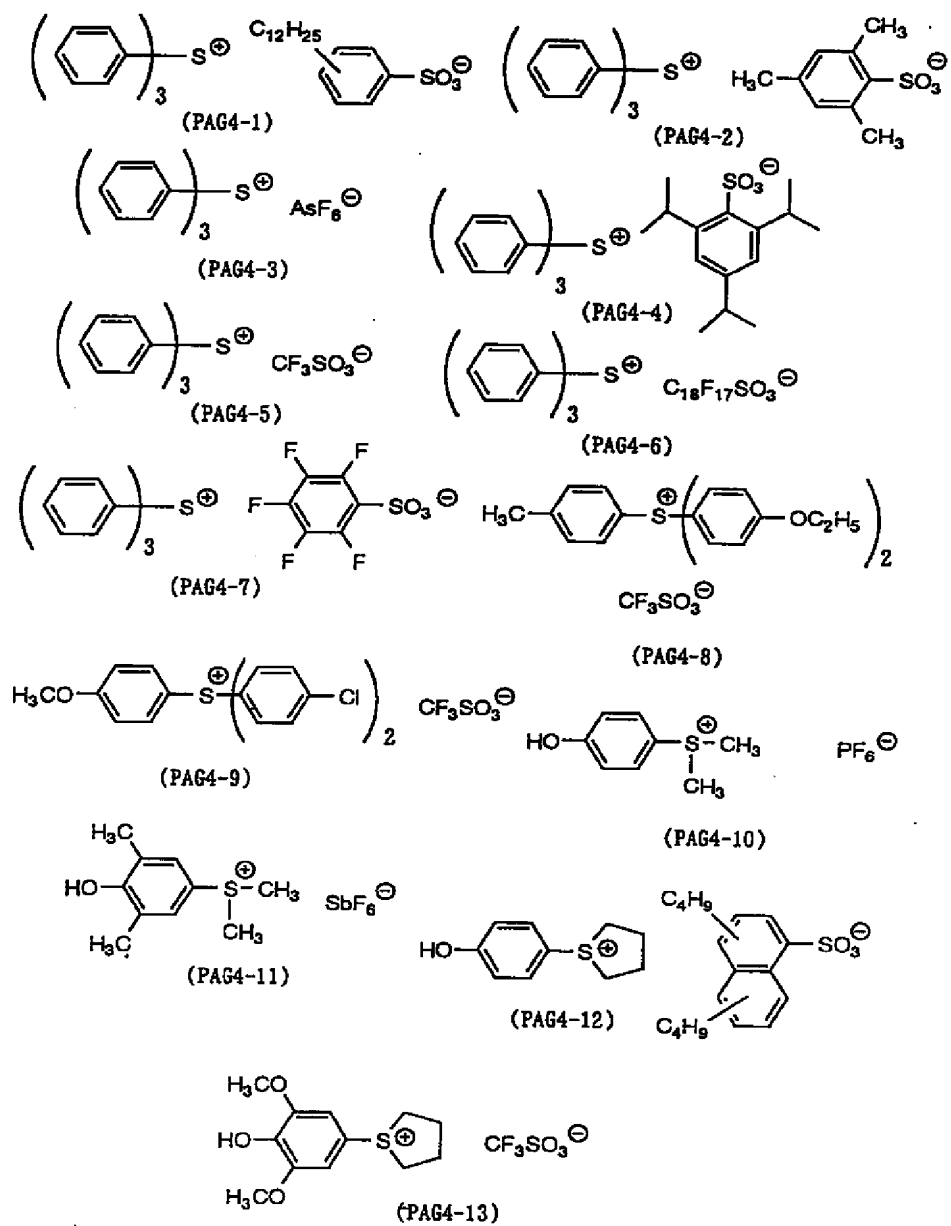
(PAG3-23)



(PAG3-24)

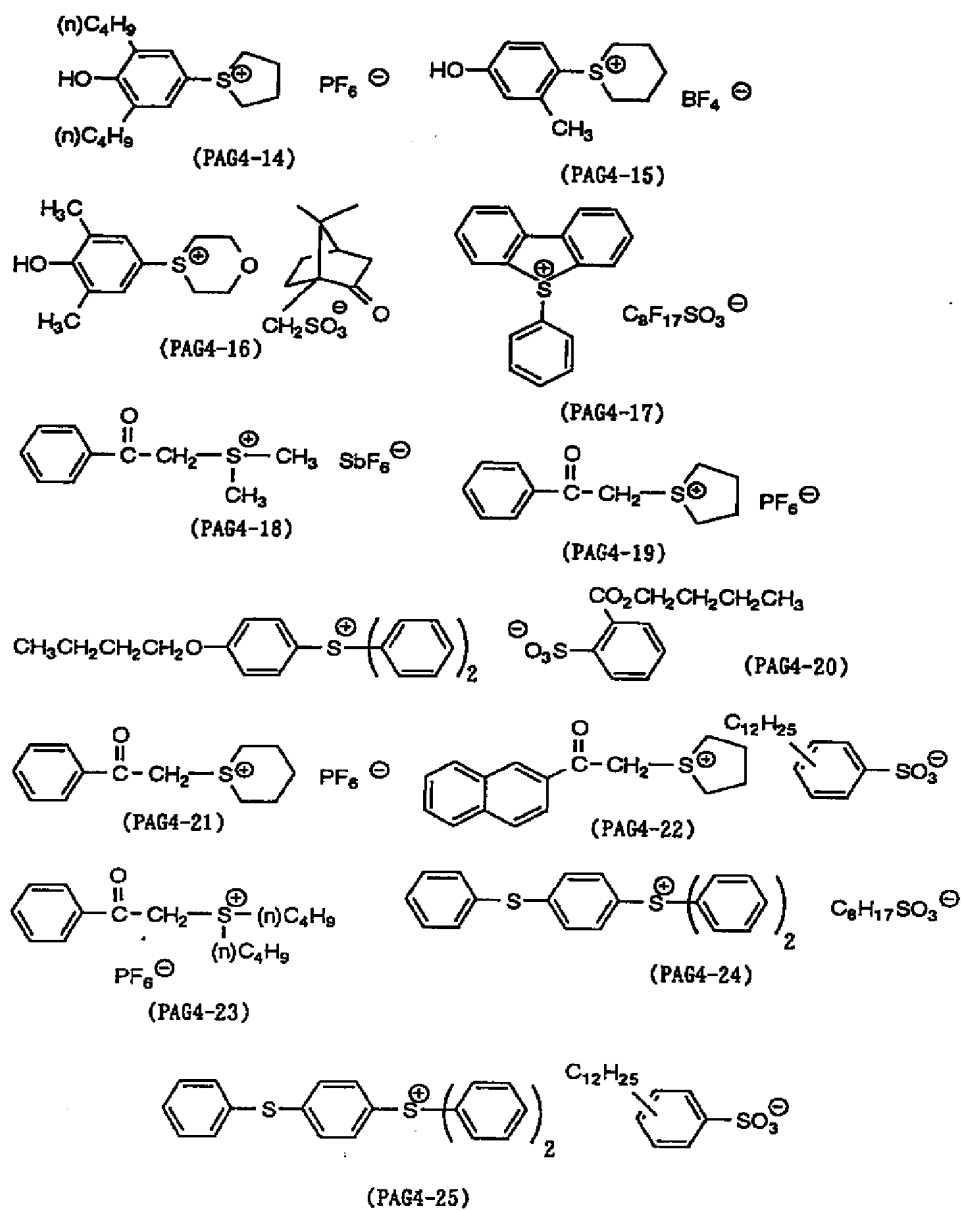


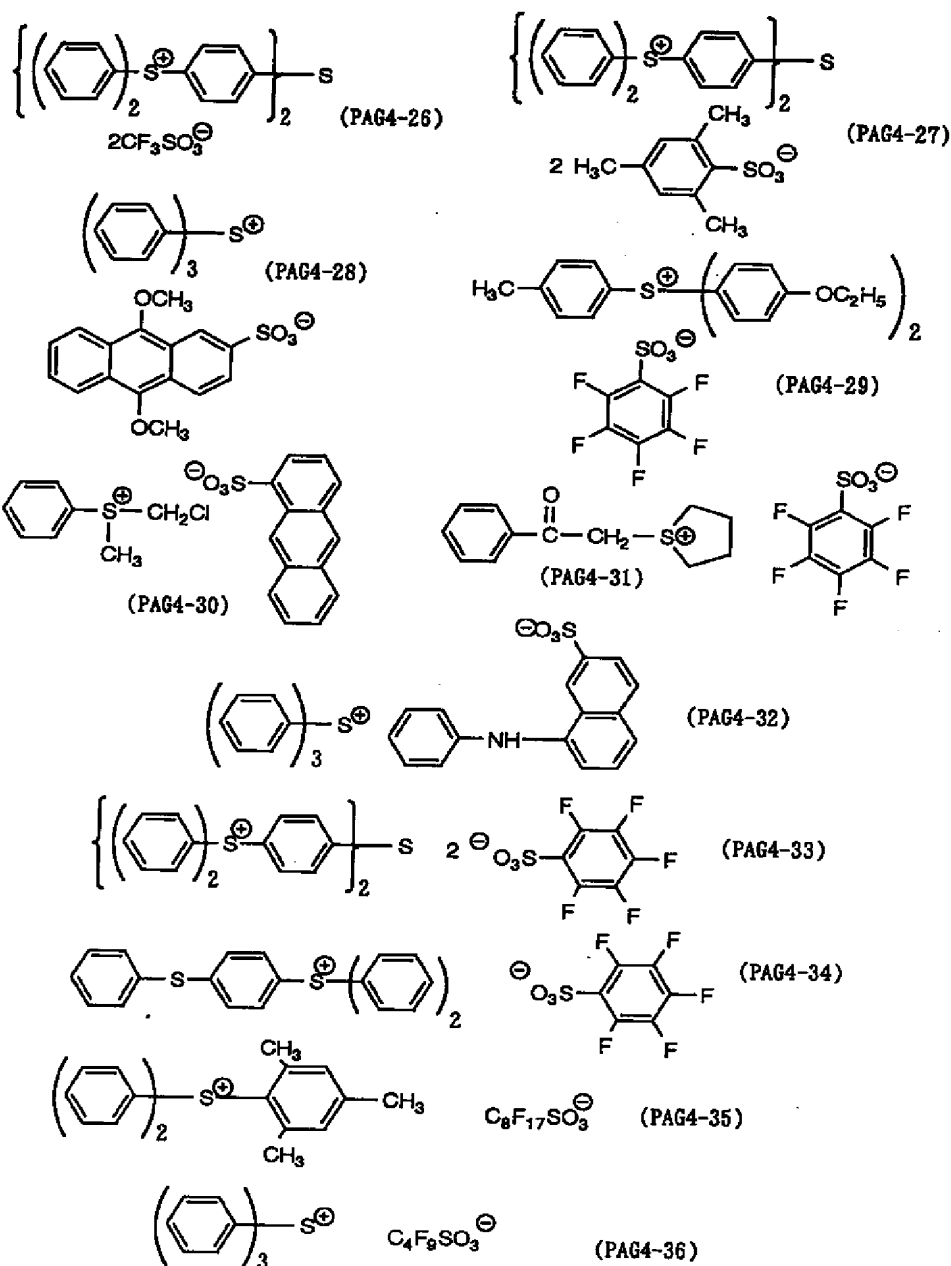
(PAG3-25)



【0036】

【化14】

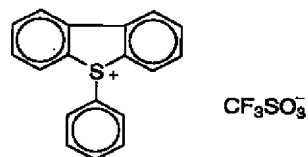




【0038】

【化16】

PAG4-37



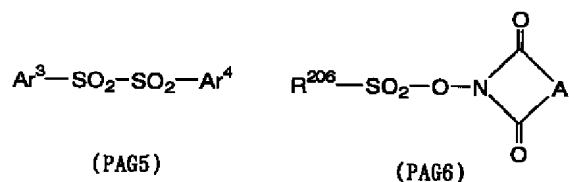
【0039】一般式 (PAG3)、(PAG4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J.W.Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L.Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E.Goethals et al, Bul. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M.Leicester, J.A.

me. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J.V.Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0040】(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0041】

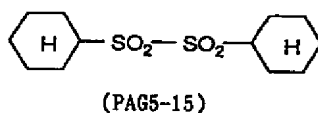
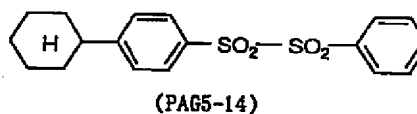
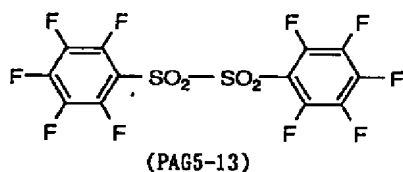
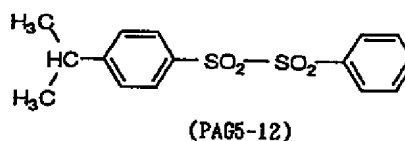
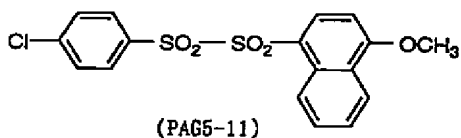
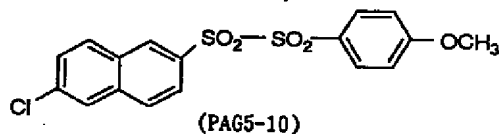
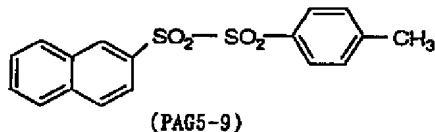
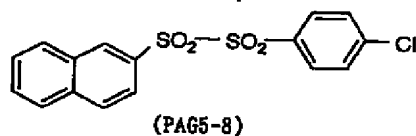
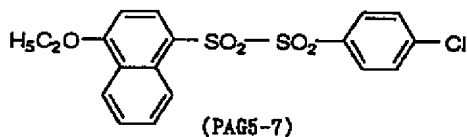
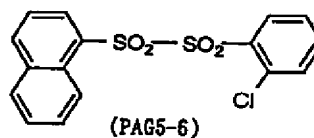
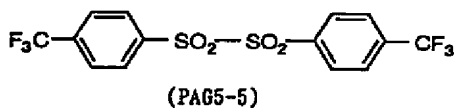
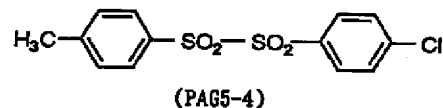
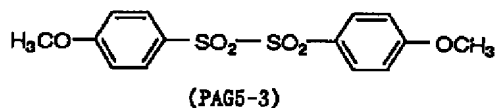
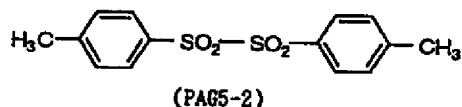
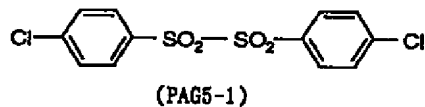
【化17】

【0042】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もし

くは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

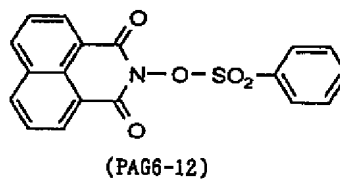
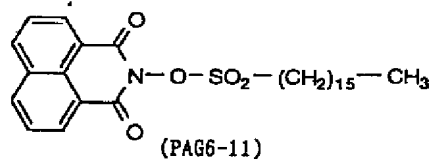
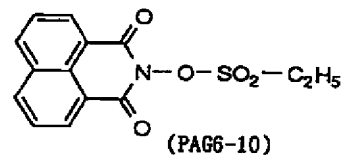
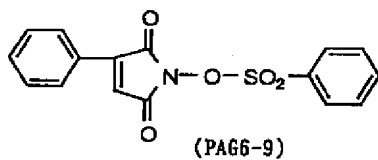
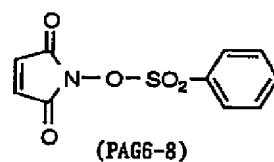
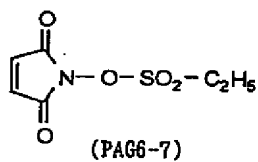
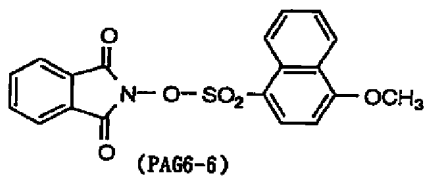
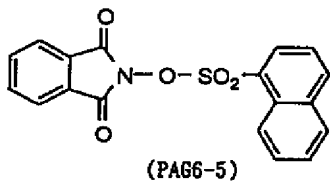
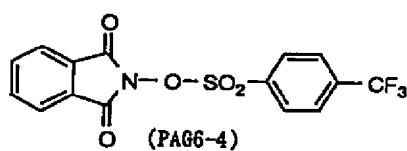
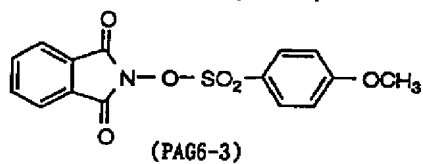
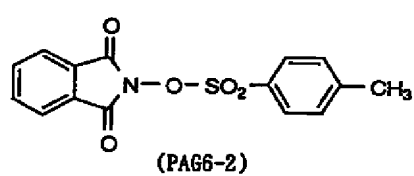
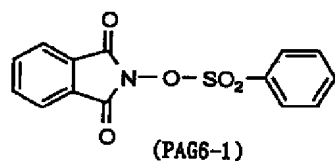
【0043】

【化18】



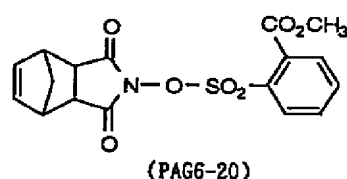
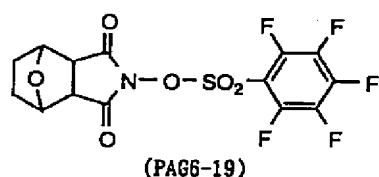
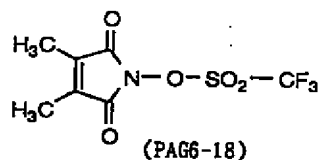
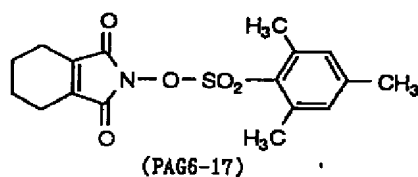
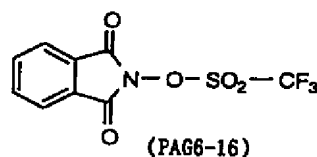
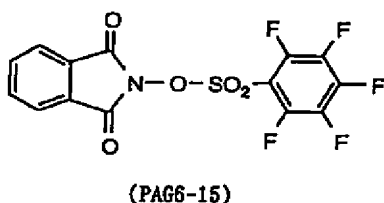
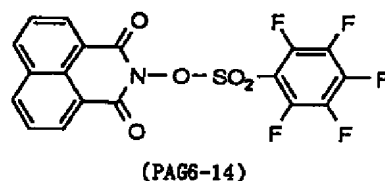
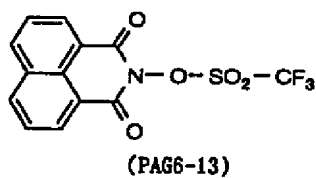
【0044】

【化19】



【0045】

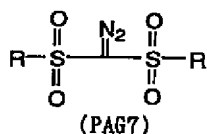
【化20】



【0046】(4) 下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【0047】

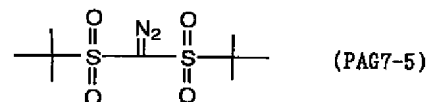
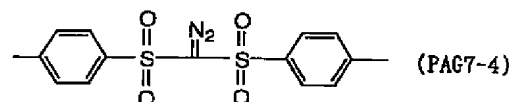
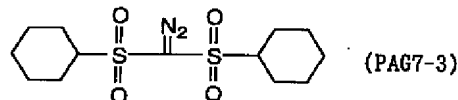
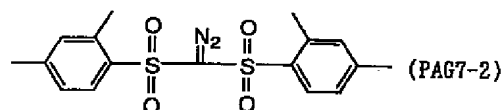
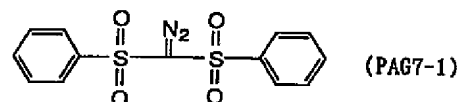
【化21】



【0048】ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0049】

【化22】



【0050】これらの光酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20重量%、更に好ましくは0.1～5重量%の範囲で使用される。光酸発生剤の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、

プロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。

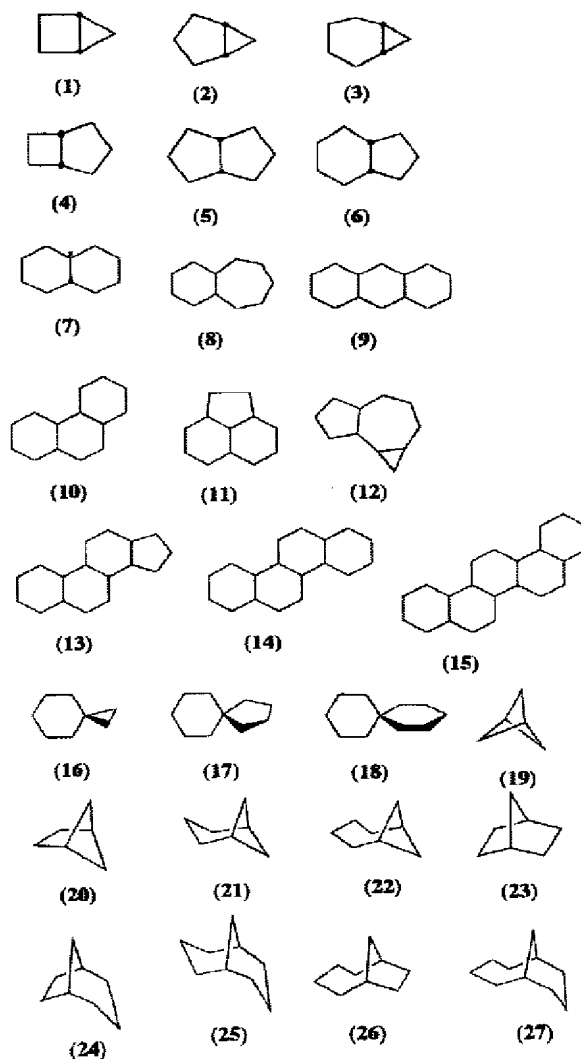
【0051】＜（ロ）酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂＞本発明の組成物に用いられる上記（ロ）酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂（以下、単に「（ロ）アルカリ可溶性樹脂」ともいう）は、上記一般式（p I）～（p V I）で表される脂環式炭化水素構造を含む基のうち少なくとも1つで保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位及び上記一般式（II）で表される繰り返し単位を含む。

【0052】一般式（p I）～（p V I）において、 $R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0053】 $R_{11} \sim R_{25}$ における脂環式炭化水素基あるいはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。以下に、脂環式炭化水素構造を含む基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

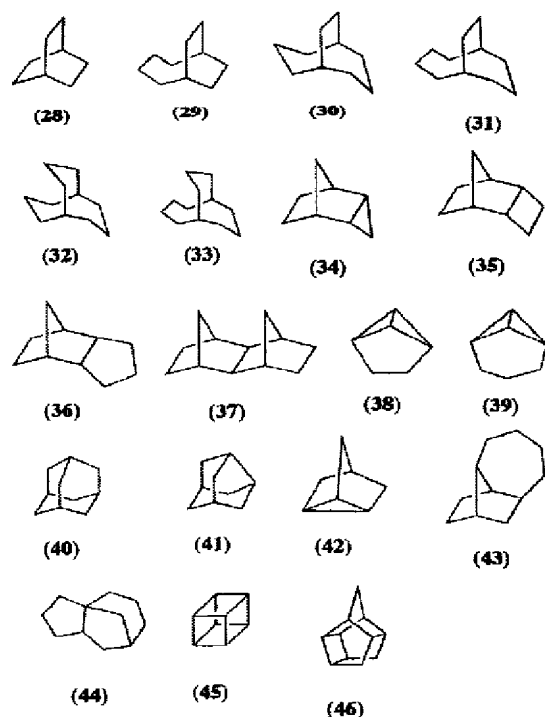
【0054】

【化23】



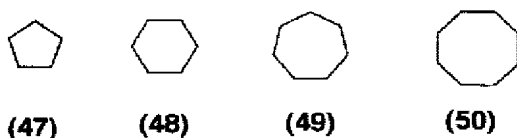
【0055】

【化24】



【 0056 】

【 化 25 】



【 0057 】本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

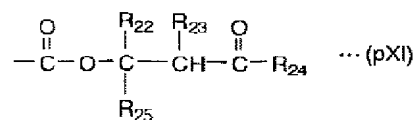
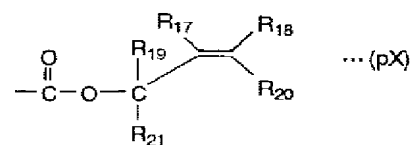
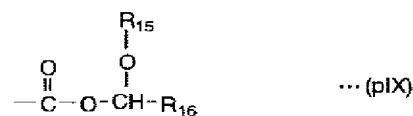
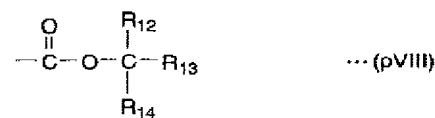
【 0058 】これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。該アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

【 0059 】上記(ロ)アルカリ可溶性樹脂における一

般式 (p I) ～ (p V I) で示される構造で保護されるアルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基等が挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。上記樹脂における一般式 (p I) ～ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式 (p V I I) ～ (p X I) で表される基が挙げられる。

【 0060 】

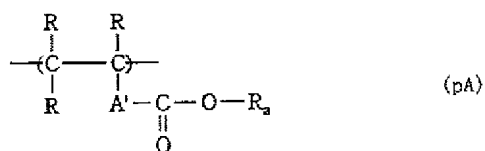
【 化 26 】



【 0061 】ここで、 $R_{11} \sim R_{25}$ ならびにZは、それぞれ前記定義に同じである。上記(ロ)アルカリ可溶性樹脂を構成する、一般式 (p I) ～ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (p A) で示される繰り返し単位が好ましい。

【 0062 】

【 化 27 】

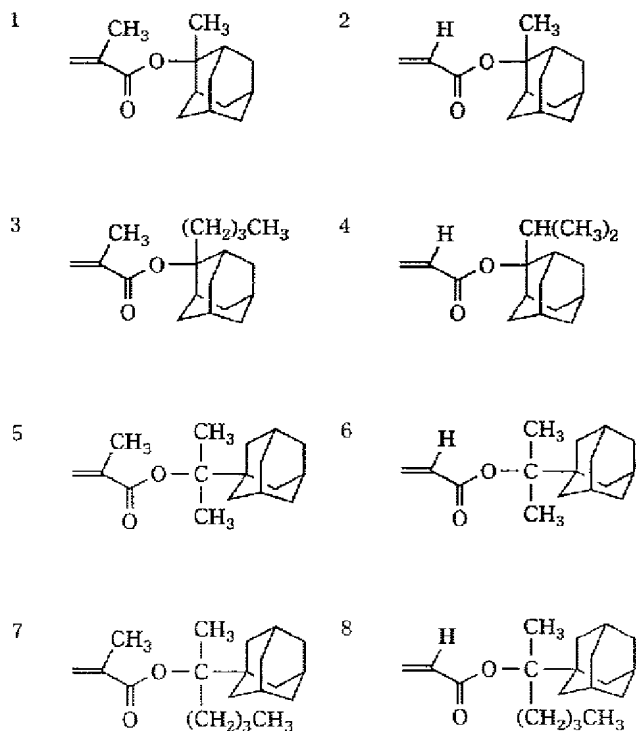


【0063】一般式 (pA) 中; Rは、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4の置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なってもよい。A'は、単結合、アルキレ

ン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。R_aは、上記式 (pI)～(pVI) のいずれかの基を表す。以下、一般式 (pA) で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

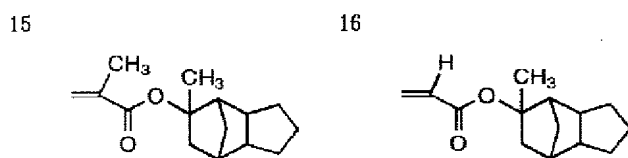
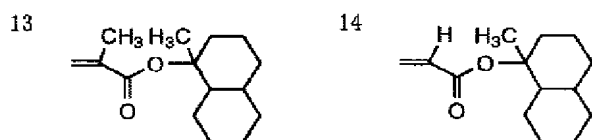
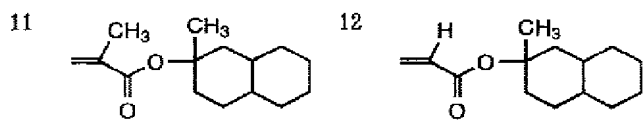
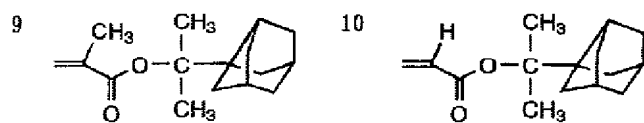
【0064】

【化28】

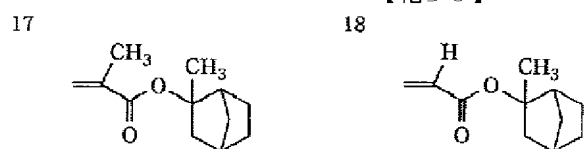


【0065】

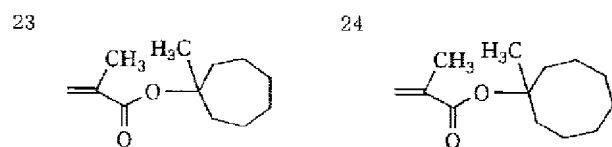
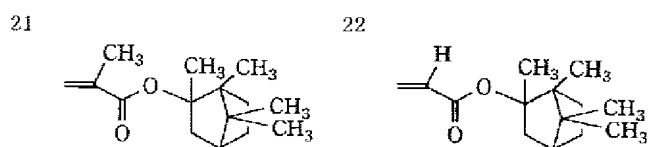
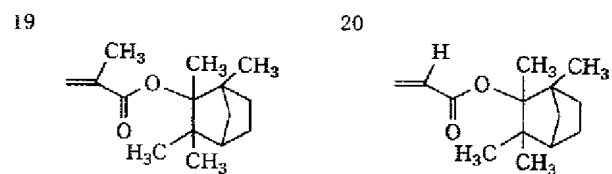
【化29】



【 0066 】



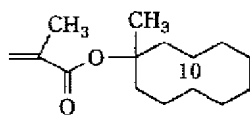
【 化 30 】



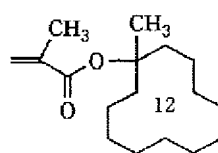
【 0067 】

【 化 31 】

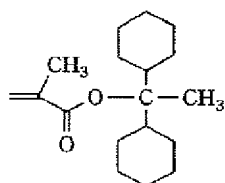
25



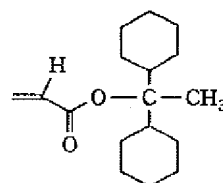
26



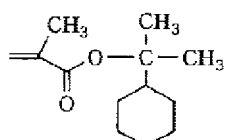
27



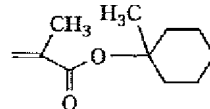
28



29



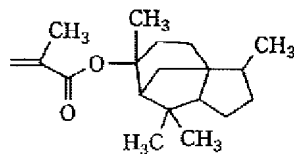
30



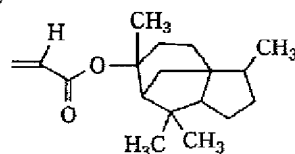
【0068】

【化32】

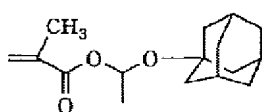
31



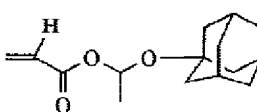
32



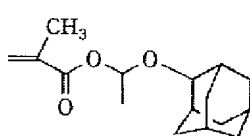
33



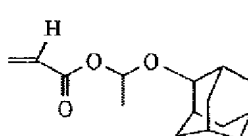
34



35



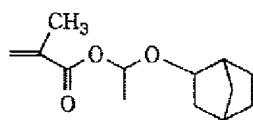
36



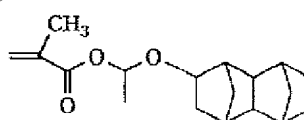
【0069】

【化33】

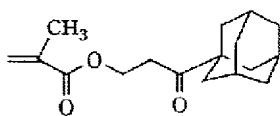
37



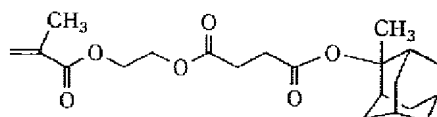
38



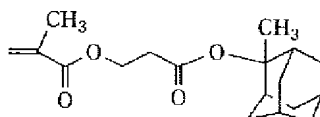
39



40



41



【0070】(ロ)アルカリ可溶性樹脂は、前記一般式(II)で表される繰返し単位を含む。一般式(II)における R_1 のアルキル基としては、炭素数1~4の直鎖状あるいは分岐状のものである。具体的にはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル等を挙げることができる。アルキル基は置換されていてもよく、置換基としては、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。上記 R_1 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

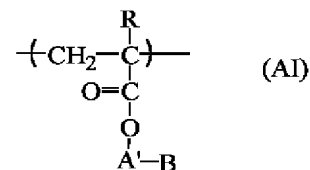
【0071】一般式(II)において、既に述べたように、 $R_2 \sim R_4$ の少なくとも一つは、水酸基であり、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはモノヒドロキシ体である。

【0072】(ロ)アルカリ可溶性樹脂は、上記一般式(pI)~(pVI)で示される脂環式炭化水素構造を含む基で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰返し単位及び一般式(II)で表される繰返し単位以外に、他の繰返し単位を含んでもよい。このような他の繰返し単位としては、前記一般式(III)で示される基を有する繰返し単位であり、好ましくは下記一般式(AI)で表される繰返し単位である。これを含むことにより、本発明の効果がより顕著になるばかりでなく、感度が著しく向上する。一般式(III)において、R

a~Reの好ましいものは、水素原子、メチル基であり、mの好ましい値は0又は1であり、nの好ましい値は、1、2、3である。

【0073】

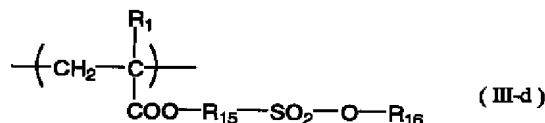
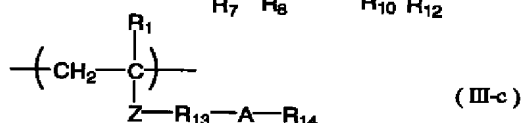
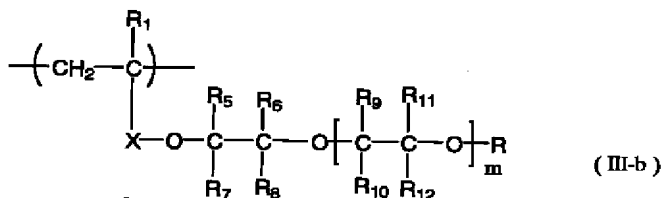
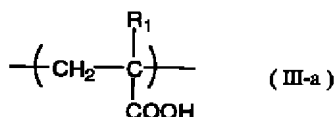
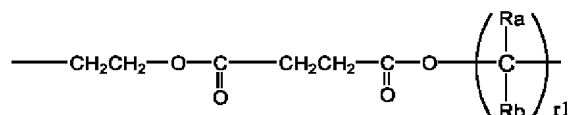
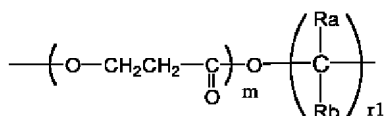
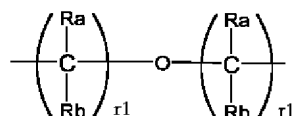
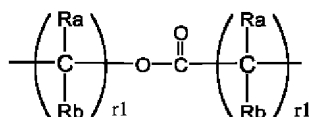
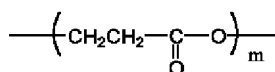
【化34】



【0074】一般式(AI)中、R、A'は上記一般式(pA)の場合と同義である。Bは、一般式(III)で示される基を表す。A'の好ましいものは、単結合、炭素数1~10のアルキレン基、エーテル基、カルボニル基、エステル基の単独、あるいはこれらの基を2つ以上組み合わせた2価の基が挙げられる。該2つ以上組み合わせた2価の基として好ましい構造は、下記構造のものが挙げられる。

【0075】

【化35】



【0078】上記式中、 R_1 は、前記と同義である。 $\text{R}_5 \sim \text{R}_{12}$ は各々独立に水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 R は、水素原子あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 m は、1～10の整数を表す。 X は、単結合又は、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基からなる群から選択される単独、あるいはこれらの基の少なくとも2つ以上が組み合わされ、酸の作用により分解しない2価の基を表す。 Z は、

【0076】上記式中、 Ra 、 Rb 、 $r1$ は、後述のものと同義である。 m は1～3の数である。本発明における(ロ)アルカリ可溶性樹脂は、他の共重合成分として一般式(III)で示される基を有する繰返し単位以外に、更に他の共重合成分を含んでいてもよい。このような共重合成分として下記一般式(III-a)～(III-d)で示される繰返し単位が挙げられる。これにより、レジストの親水性が増し、密着性等が向上する。

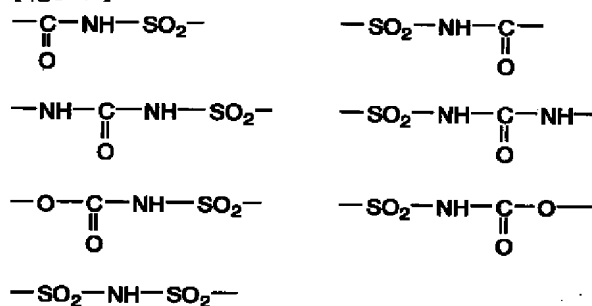
【0077】

【化36】

単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 R_{13} は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 R_{15} は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 R_{14} は置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 R_{16} は、水素原子あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 A は、下記に示す官能基のいずれかを表す。

【0079】

【化37】

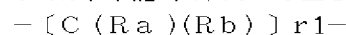


【0080】 $R_5 \sim R_{12}$ 、 R 、 R_{14} 、 R_{16} のアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1～12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。 R 、 R_{14} 、 R_{16} の環状のアルキル基としては、炭素数3～30個のものが挙げられ、具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエボキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロデカニル基、ステロイド残基等を挙げることができる。

【0081】 R 、 R_{14} 、 R_{16} のアリール基としては、炭素数6～20個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的にはフェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。 R 、 R_{14} 、 R_{16} のアラルキル基としては、炭素数7～20個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。ベンジル基、フェネチル基、クミル基等が挙げられる。 R_{16} のアルケニル基としては、炭素数2～6個のアルケニル基が挙げられ、具体的にはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、3-オキソシクロヘキセニル基、3-オキソシクロペンテニル基、3-オキソインデニル基等が挙げら

れる。これらのうち環状のアルケニル基は、酸素原子を含んでいてもよい。

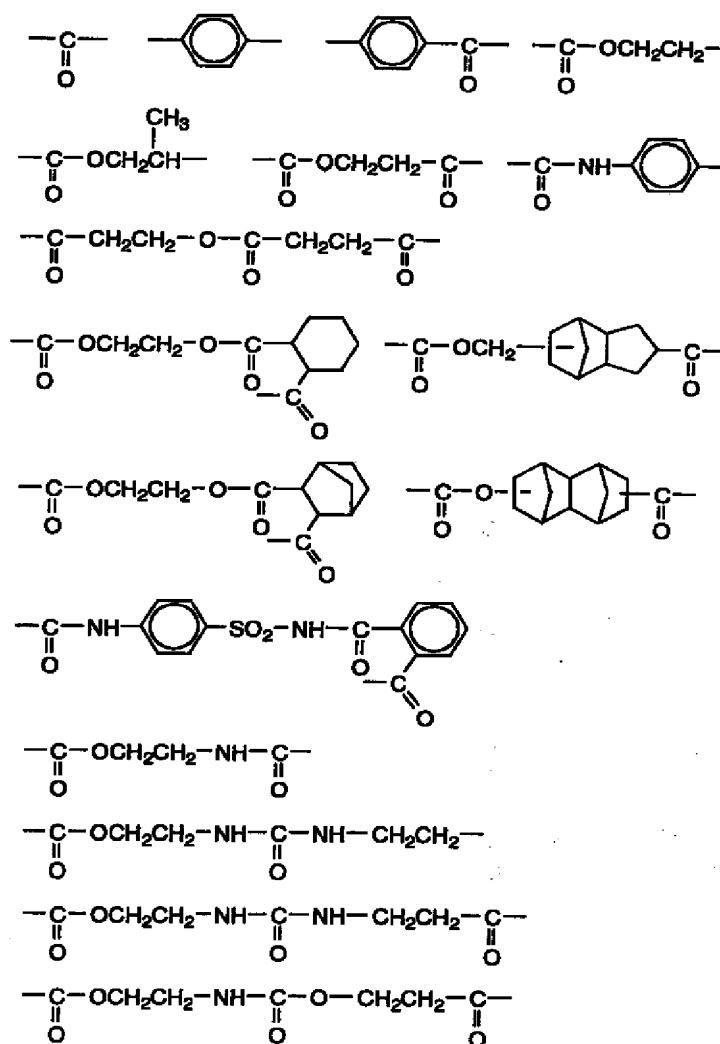
【0082】連結基Xとしては、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基からなる群から選択される単独、あるいはこれらの基の少なくとも2つ以上が組み合わされ、酸の作用により分解しない2価の基が挙げられる。Zは、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 R_{13} は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 R_{15} は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。X、 R_{13} 、 R_{15} においてアリーレン基としては、炭素数6～10個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的にはフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等が挙げられる。Xの環状アルキレン基としては、前述の環状アルキル基が2価になったものが挙げられる。X、Z、 R_{13} 、 R_{15} におけるアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



式中、Ra、Rbは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。 $r1$ は1～10の整数を表す。連結基Xの具体例を以下に示すが本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0083】

【化38】



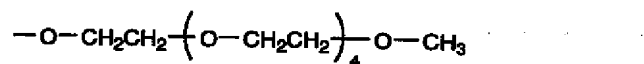
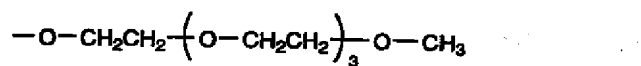
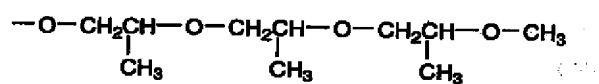
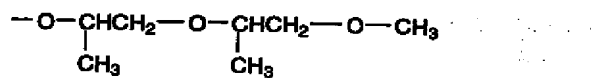
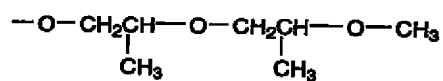
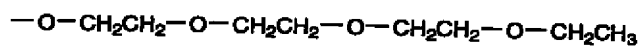
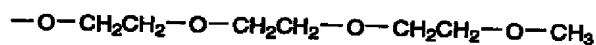
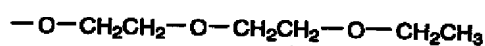
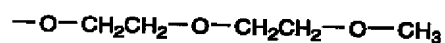
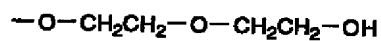
【0084】上記アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基における更なる置換基としては、カルボキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ

シ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0085】以下、一般式(III-b)における側鎖の構造の具体例として、Xを除く末端の構造の具体例を以下に示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0086】

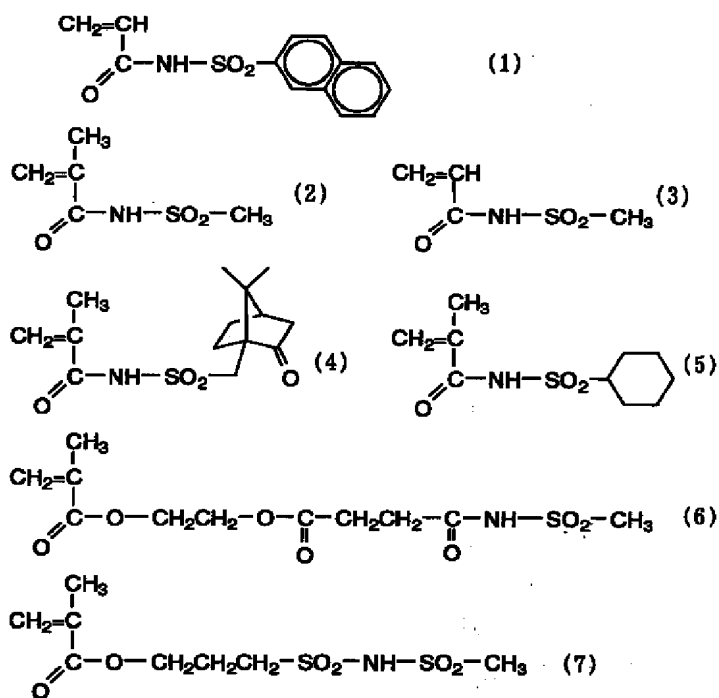
【化39】



【0087】以下、一般式(III-c)で示される繰り返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

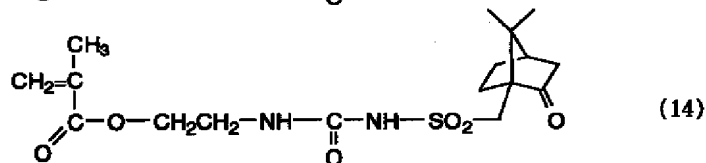
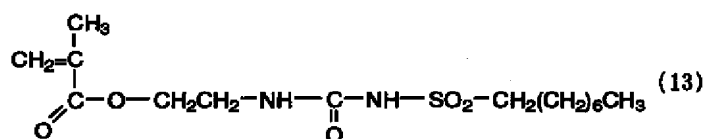
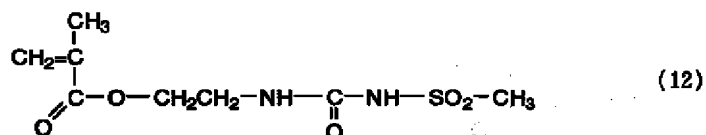
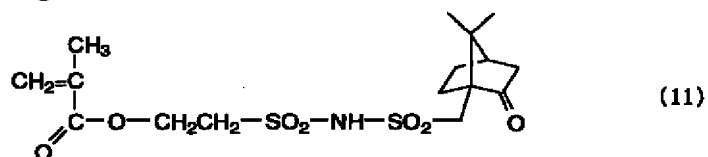
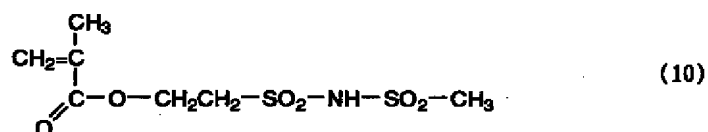
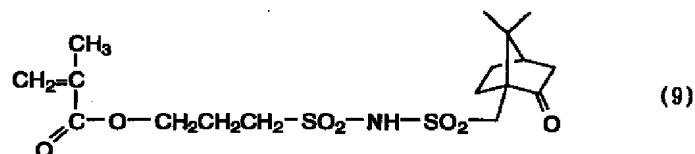
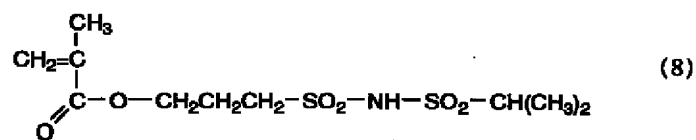
【0088】

【化40】



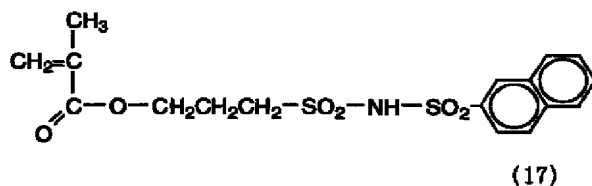
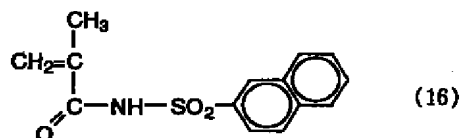
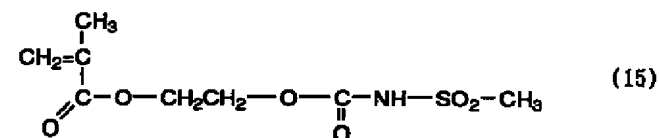
【0089】

【化41】



【 0090 】

【 化 4 2 】



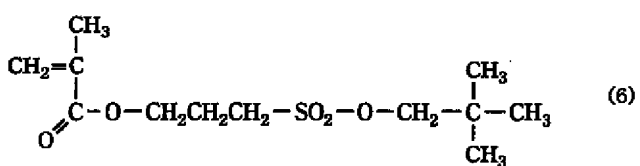
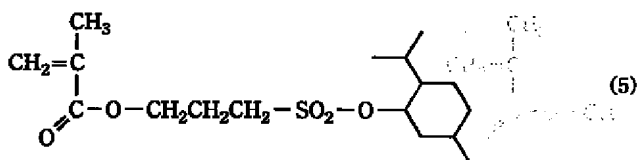
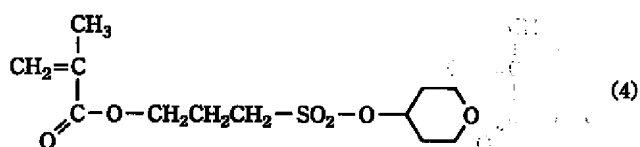
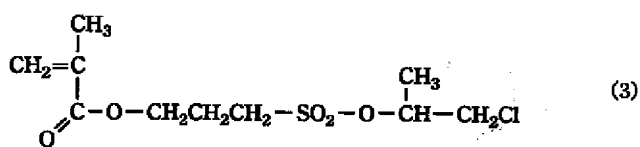
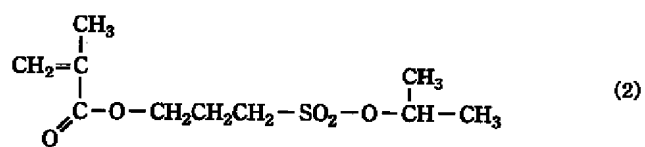
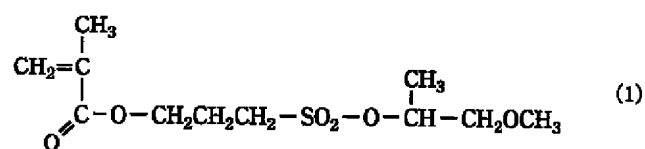
【 0091 】 以下、一般式(III-d)で示される繰返し

構造単位的具体例を示すが、本発明の内容がこれらに限

定されるものではない。

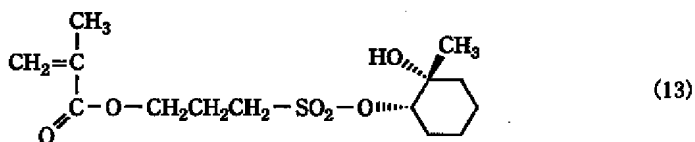
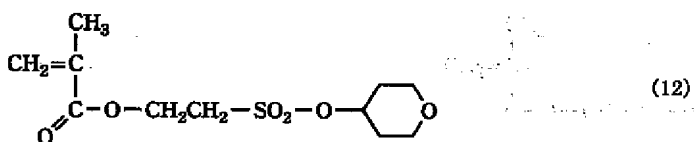
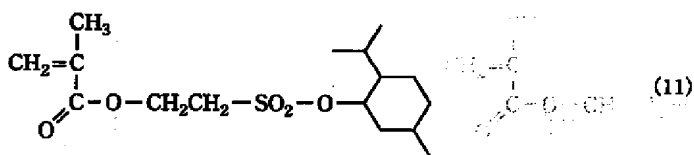
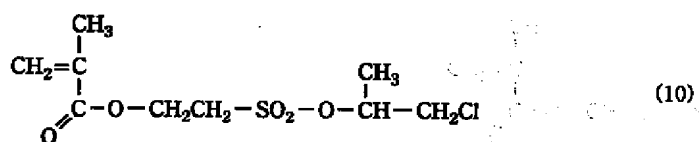
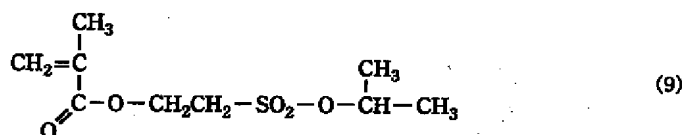
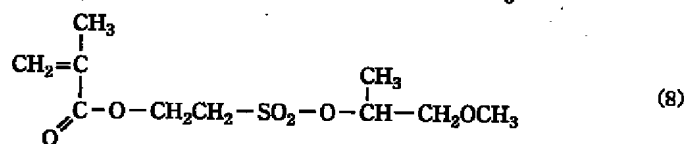
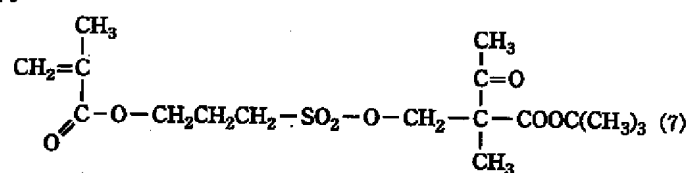
【 0092 】

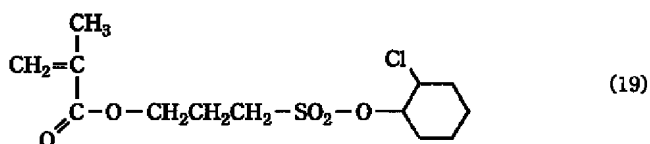
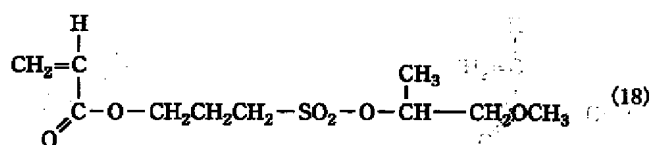
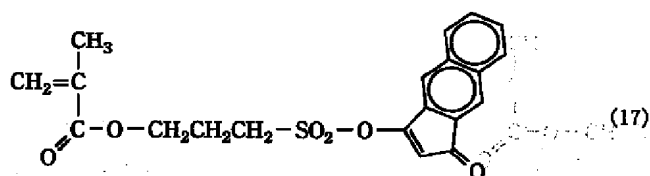
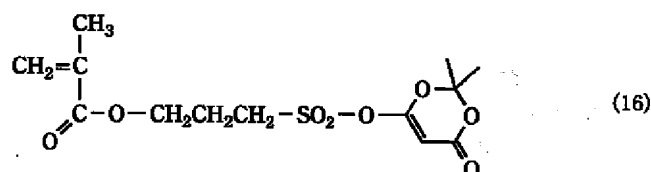
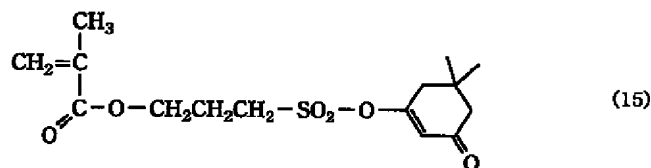
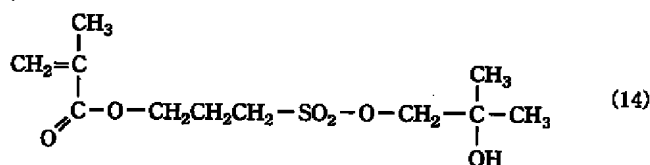
【 化 43 】



【 0093 】

【 化 44 】





【0095】一般式(III-b)において、 $R_5 \sim R_{12}$ としては、水素原子、メチル基が好ましい。 R としては、水素原子、炭素数1～4個のアルキル基が好ましい。 m は、1～6が好ましい。一般式(III-c)において、 R_{13} としては、単結合、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基が好ましく、 R_{14} としては、メチル基、エチル基等の炭素数1～10個のアルキル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、樟腦残基等の環状アルキル基、ナフチル基、ナフチルメチル基が好ましい。 Z は、単結合、エーテル結合、エステル結合、炭素数1～6個のアルキレン基、あるいはそれらの組み合わせが好ましく、より好ましくは単結合、エステル結合である。一般式(III-d)において、 R_{15} としては、炭素数1～4個のアルキレン基が好ましい。 R_{16} としては、置換基を有していてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ネオペンチル基、オクチル基等の炭素数1～8個のアルキル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、

ボロニル基、イソボロニル基、メンチル基、モルホリノ基、4-オキソシクロヘキシル基、置換基を有していてもよい、フェニル基、トルイル基、メシチル基、ナフチル基、樟腦残基が好ましい。これらの更なる置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子、炭素数1～4個のアルコキシ基等が好ましい。

【0096】本発明においては一般式(III-a)～一般式(III-d)の中でも、一般式(III-b)、一般式(III-d)で示される繰返し単位が好ましい。

【0097】(ロ)アルカリ可溶性樹脂は、上記以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要要件である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な単量体繰返し単位との共重合体として使用することができる。

【0098】このような繰返し単位としては、以下のような単量体に相当する繰返し単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これによ

り、前記樹脂に要求される性能、特に(1)塗布溶剤に対する溶解性、(2)製膜性(ガラス転移点)、(3)アルカリ現像性、(4)膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5)未露光部の基板への密着性、

(6)ドライエッチング耐性、の微調整が可能となる。このような共重合単量体としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0099】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい)アクリレート(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 α -メオクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等)；

【0100】メタクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい。)メタクリレート(例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等)；

【0101】アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 α -ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。)、N、N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等；

【0102】メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基とし

ては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、 α -ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある。)、N、N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等；

【0103】アリル化合物、例えばアリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等)、アリルオキシエタノール等；

【0104】ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等)；

【0105】ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクトエート、ビニル- β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等；

【0106】イタコン酸ジアルキル類(例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等)；フマル酸のジアルキルエステル類(例えばジブチルフマレート等)又はモノアルキルエステル類；その他アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等を挙げることができる。その他にも、上記種々の繰返し単位と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であればよい。

【0107】(ロ)アルカリ可溶性樹脂において、各繰返し単位構造の含有モル比は、酸価、レジストのドライエッチング耐性、標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイルの粗密依存性、さらにはレジストに一般的に要請される解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0108】(ロ)アルカリ可溶性樹脂中、一般式(P I)~(P V I)で表される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰返し単位の含有量は、全繰返し単位中10~70モル%であり、好ましくは15~65

モル%、更に好ましくは20～60モル%である。また、一般式(II)で表される繰返し単位の含有量は、全繰返し単位中、0.1～25モル%であり、好ましくは0.5～22モル%、更に好ましくは1～20モル%である。また、(ロ)アルカリ可溶性樹脂中、一般式(III)で表される繰返し単位の含有量は、通常全単量体繰返し単位中20～70モル%であり、好ましくは25～65モル%、更に好ましくは30～60モル%である。また、(ロ)アルカリ可溶性樹脂中、一般式(III-a)～一般式(III-d)で表される繰返し単位の含有量は、通常全単量体繰返し単位中0.1モル%～30モル%であり、好ましくは0.5～25モル%、更に好ましくは1～20モル%である。

【0109】また、上記更なる共重成分の単量体に基づく繰返し単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的には、一般式(pI)～(pVI)で表される脂環式炭化水素構造を含む基で保護されたアルカリ可溶性基を含有する繰返し単位及び一般式(II)で表される繰返し単位を合計した総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。

【0110】(ロ)アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により、ポリスチレン標準で、好ましくは1,000～1,000,000、より好ましくは1,500～500,000、更に好ましくは2,000～200,000、特に好ましくは2,500～100,000の範囲であり、重量平均分子量は大きい程、耐熱性等が向上する一方で、現像性等が低下し、これらのバランスにより好ましい範囲に調整される。

【0111】本発明に用いられる(ロ)アルカリ可溶性樹脂は、常法に従って、例えばラジカル重合法によって、合成することができる。

【0112】本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物において、(ロ)アルカリ可溶性樹脂の組成物全体中の添加量は、全レジスト固形分中40～99.99重量%が好ましく、より好ましくは50～99.97重量%である。

【0113】本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑性、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

【0114】本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有してもよい。本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することができる。これら

の界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0115】界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%～2重量%、好ましくは0.01重量%～1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。上記他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの他の界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0116】本発明で用いることのできる有機塩基性化合物は、下記構造を有する含窒素塩基性化合物が挙げられる。

【0117】

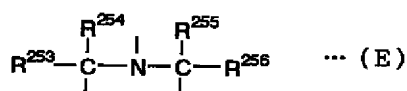
【化46】



【0118】ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0119】

【化47】



【0120】(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0121】好ましい具体的化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-ア-

ミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エン、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア(CHMETU)等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類(例えば該公報[0005]に記載のもの)等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0122】特に好ましい具体例は、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4,4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。中でも、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲートが好ましい。

【0123】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせ用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0.001～10重量%、好ましくは0.01～5重量%である。0.001重量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0124】本発明のポジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シ-

クロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル、ヒルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

【0125】上記の中でも、好ましい溶剤としては2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【0126】本発明のこのようなポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.2~1.2 μ mが好ましい。本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

【0127】反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 α -シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。また、有機反射防止膜として、ブリュワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV40シリーズ、シプレー社製のAC-2、AC-3等を使用することもできる。

【0128】上記レジスト液を精密集積回路素子の製造

に使用されるような基板(例：シリコン/二酸化シリコン被覆)上に(必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に)、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm~250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0129】現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0130】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

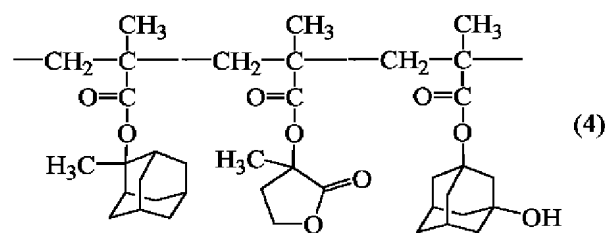
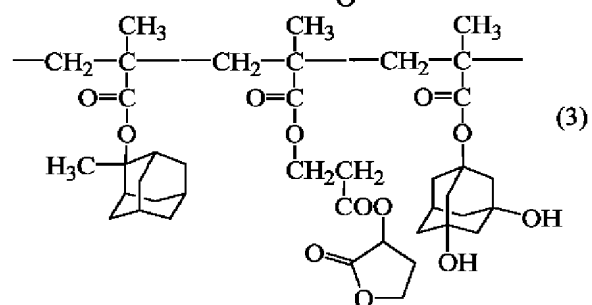
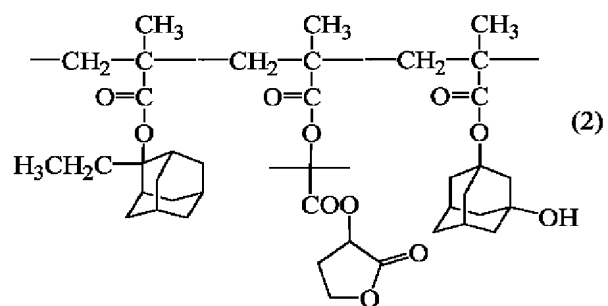
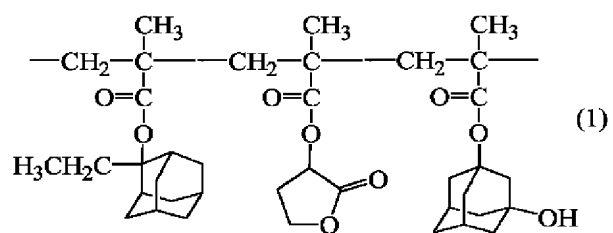
〔樹脂の合成〕

合成例(1)樹脂1の合成

2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート、ブチロラクトンメタクリレート、3-ヒドロキシアダマンチルメタクリレートを42/48/10の割合で仕込みN,N-ジメチルアセトアミド/テトラヒドロフラン=5/5に溶解し、固形分濃度20%の溶液100mLを調製した。この溶液に和光純薬製V-65を2mol%加え、これを窒素雰囲気下、2時間かけて60℃に加熱したN,N-ジメチルアセトアミド10mLに滴下した。滴下終了後、反応液を3時間加熱、再度V-65を1mol%添加し、3時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水3Lに晶析、析出した白色粉体を回収した。C¹³NMRから求めたポリマー組成比は36/54/10であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は9600であった。上記合成例と同様の操作で下表に示す組成比、分子量の樹脂2~10を合成した。尚、表中の繰り返し単位1、2、3、4は構造式の左からの順番を表す。

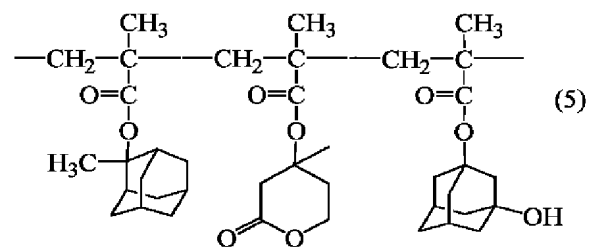
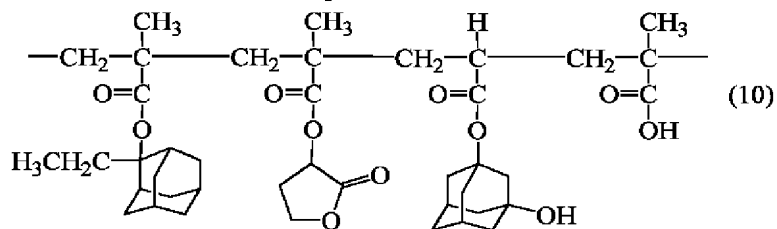
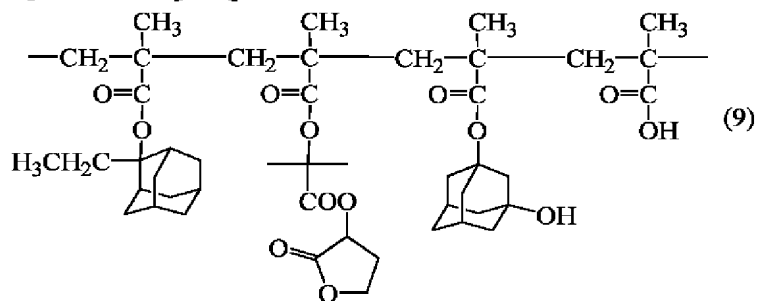
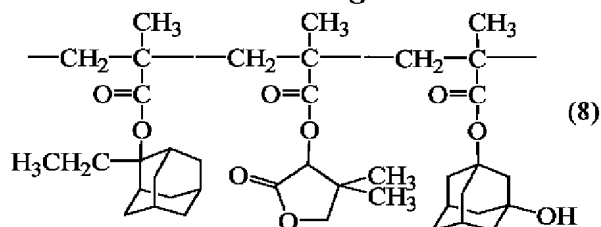
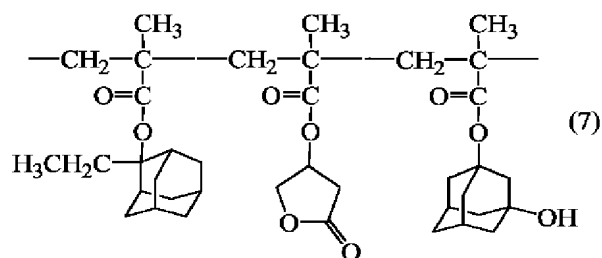
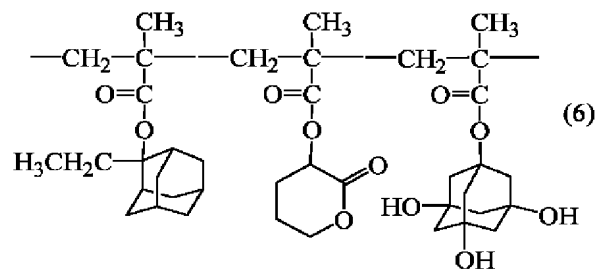
【0131】

【化48】



【 0 1 3 2 】

【 化 4 9 】

【0133】
【化50】

【0134】

【表1】

表1

樹脂	繰り返し単位 1 (mol%)	繰り返し単位 2 (mol%)	繰り返し単位 3 (mol%)	繰り返し単位 4 (mol%)	分子量
2	39	53	8		9900
3	36	53	11		9100
4	35	57	8		9200
5	43	51	6		8700
6	40	52	8		8400
7	32	53	15		8900
8	36	59	5		9300
9	35	45	10	10	8300
10	32	48	9	11	8700

【0135】実施例1～10

〔感光性組成物の調製と評価〕上記合成例で合成した表2に示す樹脂をそれぞれ1.4gと、光酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムトリフレート0.2gを配合し、それぞれ固形分14重量%の割合でプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートに溶解した後、0.1 μ mのマイクロフィルターで濾過し、実施例1～10のポジ型レジスト組成物を調製した。また、比較例1として、特開平11-109632号公報において、実施例1に用いた樹脂を樹脂R1とし、上記と同様してポジ型レジスト組成物を調製した。

【0136】（評価試験）得られたポジ型フォトレジスト液をスピンコートを利用してシリコンウエハー上に塗布し、130℃で90秒間乾燥、約0.4 μ mのポジ型フォトレジスト膜を作成し、それにArFエキシマレーザー（波長193nm、NA=0.6のISI社製ArFステッパーで露光した）で露光した。露光後の加熱処理を120℃で90秒間行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。これらについて、以下のように孤立パターンのデフォーカスラチチュードと感度を評価した。これらの評価結果を表2に示す。〔感度〕0.15 μ mのパターンを解像できる最小露光量を感度とし、実施例1のその感度を1として相対露光量を感度として示した。

〔孤立ラインのデフォーカスラチチュード〕上記のようにして、0.15 μ mの孤立ラインを形成し、得られた孤立ラインをSEMで観察し、露光の際のフォーカスを

-1.0～+1.0まで変化させた際に膜バリせずに残っている範囲を調べた。

【0137】

【表2】

表2

No.	樹脂	孤立ラインの DOF*	感度
実施例1	1	0.7	1.0
実施例2	2	0.8	0.9
実施例3	3	0.8	1.1
実施例4	4	0.7	1.1
実施例5	5	0.8	0.9
実施例6	6	0.8	1.0
実施例7	7	0.8	1.0
実施例8	8	0.8	1.1
実施例9	9	0.8	0.8
実施例10	10	0.8	0.8
比較例1	R1	0.1	2.0

*孤立ラインのDOF；孤立ラインのデフォーカスラチチュードを表す。

【0138】表2の結果から明らかなように、本発明のポジ型レジスト組成物はそのすべてについて満足がいくレベルにある。すなわち、ArFエキシマレーザー露光を始めとする遠紫外線を用いたリソグラフィーに好適である。

【0139】

【発明の効果】本発明は、遠紫外光、特にArFエキシマレーザー光に好適で、孤立ラインのデフォーカスラチチュードが優れ、得られるレジストパターンプロファイルが優れたポジ型レジスト組成物を提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AA04 AB15 AB16
AB17 AC04 AC08 AD03 BE00
BE07 BE08 CB06 CB13 CB14
CB15 CB41 CB43 CB45 CB52
4J002 BC111 BC121 BE041 BF011
BG011 BG041 BG051 BG071
BG101 BG111 BG131 BH021
CF271 CH051 EB116 EB146
ED076 EH146 ES006 EU186
EU216 EV216 EV296 EV306
EV316 FD200 FD310 GP03
4J100 AB07R AJ02R AL08P AL08Q
AL08R AM17R BA02P BA02R
BA03P BA03Q BA03R BA04P
BA04Q BA05P BA05R BA06P
BA06R BA08R BA11R BA12P
BA12R BA14P BA14Q BA15P
BA15R BA16P BA16Q BA20P
BA20Q BA23P BA23Q BA34R
BA37R BA38R BA40P BA40Q
BA41P BA41Q BA55R BA58R
BA59R BB01P BB01Q BB01R
BB03P BB05P BB05Q BB07P
BB07Q BC02P BC04P BC04R
BC07P BC07R BC08P BC08R
BC09P BC09Q BC12P BC23R
BC26R BC43R BC48R BC49R
BC53R BC58R CA05 CA06
DA01 JA38